

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОТЖИГА НА ТЕНЗОТЕРМОЭДС И ТЕНЗОСОПРОТИВЛЕНИЕ ТРАНСМУТАЦИОННО ЛЕГИРОВАННЫХ И ОБЫЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ КРЕМНИЯ

Г.П. Гайдар

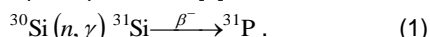
Институт ядерных исследований НАН Украины,
пр. Науки, 47, Киев, 03680, Украина, gaydar@kinr.kiev.ua

Представлены экспериментальные данные по измерению тензотермоэДС и тензосопротивления трансмутационно легированных и обычных кристаллов n-Si, подвергнутых высокотемпературному отжигу при $T = 1200^\circ\text{C}$ в течение 2 и 72 ч и охлаждавшихся от температуры отжига до комнатной со скоростями 1, 15, 1000 $^\circ\text{C}/\text{мин}$. Показано, что анизотропия термоэДС увлечения в опытах с трансмутационно легированным кремнием при 85 К ($\vec{X} \parallel \nabla T \parallel [001]$) ($X \geq 0,8$ ГПа) вследствие действия высокотемпературного отжига сильно возрастает.

Введение

Монокристаллы кремния, используемые в микроэлектронике и приборостроении, существенно изменяют свои физические характеристики под влиянием различных физических воздействий [1]. Проблема управления физическими свойствами полупроводников посредством различных обработок особенно актуальна относительно кремния в связи с разработкой новых технологических материалов и приложений [2, 3], что обуславливает необходимость поиска новых технологических процессов получения кристаллов кремния повышенного качества.

Одним из принципиально важных путей улучшения качества полупроводниковых кристаллов есть разработка и практическое освоение методов их легирования, которые могли бы обеспечивать однородное по объему распределение легирующих примесей при сохранении структурного совершенства кристалла. В связи с этим заслуживает внимания одно из важных направлений технологии получения однородных по распределению фосфора кристаллов кремния – метод трансмутационного легирования. Суть метода сводится к тому, что в процессе облучения тепловыми нейтронами изотоп кремния ^{30}Si сначала переходит в ^{31}Si , а потом – в фосфор ^{31}P в соответствии с ядерной реакцией [4]:



Период полураспада промежуточного продукта (т.е. β -радиоактивного изотопа ^{31}Si) составляет 2,6 ч. Следует заметить, что реакция трансмутации (n, γ) при взаимодействии тепловых нейтронов с кремнием, реализуется для всех его естественных изотопов: ^{28}Si (92,18 %), ^{29}Si (4,70 %) и ^{30}Si (3,12 %), однако лишь реакция (1) приводит к образованию примесных атомов фосфора.

Однородность удельного сопротивления по объему трансмутационно легированных (ТЛ) монокристаллов кремния диаметром ~ 80 мм и длиной 600 мм в среднем составляет ± 5 % от заданной величины [5]. При этом типичный разброс по объему находится в пределах 3 - 10 %, а по радиусу слитка не превышает 1 %.

В работе [6] было показано, что характерные для ТЛ кристаллов кремния дефекты, полностью не устраняемые посредством технологического

отжига (при 800°C в течение 1,5 - 2 часов) и не оказывающие заметного влияния на электронную подсистему, изменяют, однако, существенным образом те эффекты, которые протекают в объеме ТЛ кристаллов с участием длинноволновых фононов.

Надлежало выяснить, сохраняются ли эти дефекты в трансмутационно легированных кристаллах кремния после их высокотемпературного отжига (при 1200°C), широко применяемого в исследовательской работе и при создании приборов на основе Si, а также – как такой отжиг может влиять на термоэДС увлечения, для которой существенны длинноволновые фононы в условиях их рассеяния.

С этой целью изучалось влияние высокотемпературного отжига и разных режимов охлаждения на некоторые термоэлектрические характеристики ТЛ и обычных (выращенных из расплава) кристаллов кремния.

Основная часть

Для исследования трансмутационно легированных кристаллов n-Si (концентрация носителей заряда $n_e = 6,4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$) использовано два режима отжига: А (при температуре $T = 1200^\circ\text{C}$ в течение $t = 2$ ч) и Б (при $T = 1200^\circ\text{C}$ в течение $t = 72$ ч), а для изучения обычных кристаллов кремния, легированных примесью фосфора в процессе их выращивания из расплава ($n_e = 1,9 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$), использован только отжиг типа А и охлаждение от температуры отжига до комнатной с двумя скоростями: $v_{\text{охл}} = 1^\circ\text{C}/\text{мин}$ (медленное охлаждение) и $v_{\text{охл}} = 1000^\circ\text{C}/\text{мин}$ (быстрое).

ТензотермоэДС увлечения измерялась при $T = 85$ К на ТЛ (рис. 1) и обычных (рис. 2) образцах в условиях $\vec{X} \parallel \nabla T \parallel [001]$ ($0 \leq X \leq 0,8$ ГПа, где X – механическое напряжение сжатия, ∇T – градиент температуры).

Фононные составляющие термоэДС увлечения α_0^ϕ и α_∞^ϕ – для недеформированного и, соответственно, сильно деформированного в условиях $\vec{X} \parallel \nabla T \parallel [001]$ ("двухдолинного") n-Si – находим из выражения

$$\alpha^\phi = \alpha_{\text{эсп}} - \alpha^e, \quad (2)$$

где $\alpha_{\text{эксн}}$ – экспериментально измеряемые значения термоэдс увлечения, а $\alpha^* = \frac{k}{e} (2 - \xi^*)$ – электронная (диффузионная) составляющая термоэдс, определяемая приведенным химпотенциалом $\xi^* = \xi / kT$; $k/e = 86$ мкВ/град; ξ – химический потенциал.

Используя полученные экспериментальные данные по тензосопротивлению $\rho = f(X)$ и тензотермоэдс увлечения $\alpha_{\text{эксн}} = \varphi(X)$, можно найти значение тензосопротивления в насыщении $\rho_{\infty}^{[001]} / \rho_0$, а, следовательно, и параметр анизотропии подвижности $K = \mu_{\perp} / \mu_{\parallel}$ (где μ_{\perp} и μ_{\parallel} – подвижность носителей заряда поперек и вдоль главной оси эллипсоида соответственно), согласно формуле:

$$K = \frac{3}{2} \frac{\rho_{\infty}^{[001]}}{\rho_0} - \frac{1}{2}, \quad (3)$$

а также значения α_0^{ϕ} и α_{∞}^{ϕ} , согласно (1) с учетом того, что электронная составляющая термоэдс практически не зависит от давления. Совокупность этих данных обеспечивает определение параметра анизотропии термоэдс увлечения M , согласно выражению:

$$M = \frac{2K}{(2K+1) \frac{\alpha_0 - \alpha^*}{\alpha_{\infty} - \alpha^*} - 1} = \frac{2K}{(2K+1) \frac{\alpha_0^{\phi}}{\alpha_{\infty}^{\phi}} - 1}, \quad (4)$$

как для исходного состояния обычных и ТЛ образцов, так и для образцов, проходящих надлежащие термоотжижки и охлаждения.

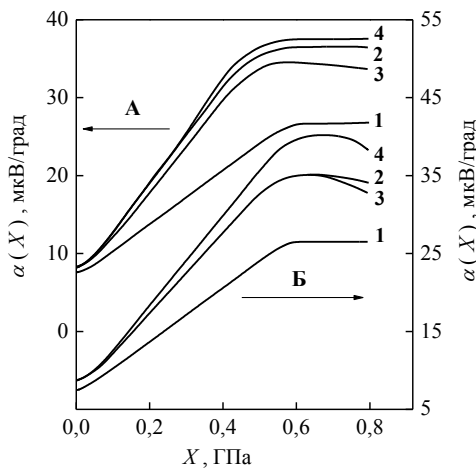


Рис. 1. Тензотермоэдс трансмутационно легированного n-Si. А – $T = 1200$ °С, $t = 2$ ч. Б – $T = 1200$ °С, $t = 72$ ч. 1 – исходный; 2, 3, 4 – $\nu_{\text{охл}} = 1, 15, 1000$ °С/мин соответственно.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что термоэдс, и особенно тензотермоэдс (рис. 1), как при режиме отжига А, так и при режиме отжига Б (и любых скоростях охлаждения) только возрастает по сравнению с соответствующими данными, измеренными на ТЛ образцах в исходном состоянии.

Как оказалось, высокотемпературный отжиг типа А и Б и различные режимы охлаждения так-

же существенно влияют на тензосопротивление $\rho_X / \rho_0 = f(X)$ в ТЛ кристаллах n-Si (рис. 2).

Установлено, что непродолжительный (2 ч) высокотемпературный (1200 °С) отжиг Т n-Si при быстром (кривая 4, рис. 2А) и медленном (кр. 2, рис. 2А) охлаждениях уменьшает анизотропию

рассеяния носителей заряда $K_{\tau} = \frac{K_m}{K} = \frac{\langle \tau_{\parallel} \rangle}{\langle \tau_{\perp} \rangle}$, а

при охлаждении со скоростью 15 °С/мин (кр. 3, рис. 2А) приводит к заметному снижению общей концентрации носителей и введению глубоких донорных центров, которые характеризуются специфичным изменением (уменьшением) [6] глубины залегания в запрещенной зоне с повышением давления. При этом для n-Si

$$K_m = \frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}} = \frac{0,91}{0,191} \cong 4,76 \text{ – параметр анизотропии}$$

эффективной массы; m_{\parallel} и m_{\perp} – циклотронные эффективные массы для отдельно взятого изоэнергетического эллипсоида вдоль длинной оси и перпендикулярно к ней соответственно; τ_{\parallel} и τ_{\perp} – компоненты тензора времени релаксации при отсутствии магнитного поля в линейном приближении.

Также с образованием глубоких донорных центров связано отсутствие насыщения эффекта тензосопротивления в охлажденных с любой скоростью (после термической обработки в режиме Б) трансмутационно легированных кристаллов кремния (кр. 2–4, рис. 2Б).

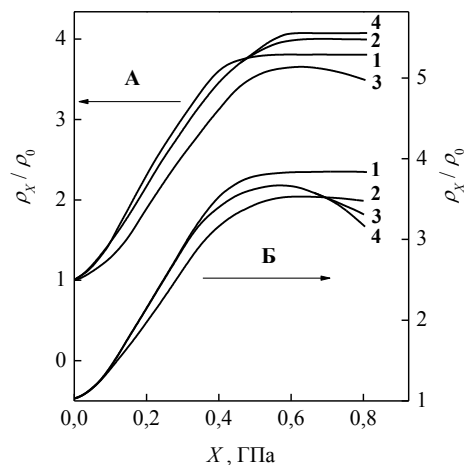


Рис. 2. Тензосопротивление трансмутационно легированного n-Si при 77 К. А – $T = 1200$ °С, $t = 2$ часа. Б – $T = 1200$ °С, $t = 72$ часа. 1 – исходный; 2, 3, 4 – $\nu_{\text{охл}} = 1, 15, 1000$ °С/мин соответственно.

В отличие от данных по тензотермоэдс, измеренных в опытах с ТЛ кристаллами n-Si (рис. 1), тензотермоэдс в обычных кристаллах Si (по крайней мере, после отжига типа А с последующей скоростью охлаждения 1000 °С/мин) проявляет лишь тенденцию к повышению своей величины (кривая 3, рис. 3а) по сравнению с данными для образца в исходном состоянии (кр. 1, рис. 3а), а при $\nu_{\text{охл}} = 1$ °С/мин зависимость тензотермоэдс от X (кр. 2, рис. 3а) располагается значительно ниже исходной кривой 1 (рис. 3а).

Еще менее заметное влияние оказывает отжиг типа А (при обеих скоростях охлаждения – 1 и 1000 °С/мин) на тензосопротивление $\rho_X/\rho_0 = f(X)$ (рис. 3б).

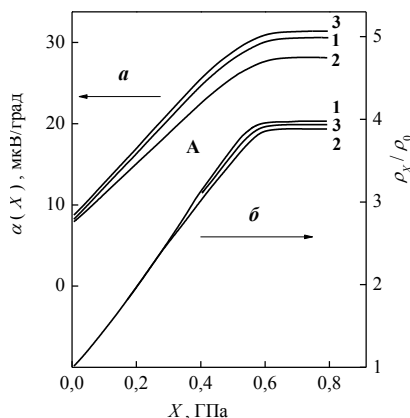


Рис. 3. Тензотермоэдс и тензосопротивление n-Si, легированного из расплава при выращивании. А – $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 2$ часа. 1 – исходный; 2, 3 – $v_{\text{охл}} = 1, 1000\text{ }^{\circ}\text{C/мин}$ соответственно.

Заключение

Установлено, что увеличение тензотермоэдс в ТЛ кристаллах под влиянием термообработки сопровождается 30 - 40 % возрастанием анизотропии термоэдс увлечения М (по сравнению с величиной этого параметра в исходных кристаллах). В обычных же кристаллах n-Si отжиг типа А при скорости охлаждения 1 °С/мин приводит к снижению параметра анизотропии М (по сравнению с исходными кристаллами) примерно в ~ 1,2 раза.

Характерно, что изменения параметра анизотропии термоэдс увлечения М происходят (в обо-

их случаях) при практически неизменных значениях параметра анизотропии К. Из этого следует, что указанные выше отжики влияют на структуру лишь мелких дефектов, соизмеримых по размерам с длиной волны фононов, ответственных за эффект увлечения, и уступающих по размерам де-бройлевской длине волны электронов, эффективно "оглаживающих" эти дефекты.

Список литературы

1. Таланин В.М., Таланин И.Е. Микродефектная структура полупроводникового кремния // Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. 2002. № 4. С. 4-15.
2. Oda S. NeoSilicon materials and silicon nanodevices // Materials Science and Engineering B. 2003. V. 101, № 1-3. P. 19-23.
3. Vanhellefont J., Simoen E. Brother Silicon, Sister Germanium // J. Electrochem. Soc. 2007. V. 154, № 7. P. H572-H583.
4. Баранский П.И., Бугай А.А., Гурий В.А., Фалькевич Э.С., Шаховцов В.И. Трансмутационное легирование кремния: получение, физические свойства, применение. Киев: Институт физики АН УССР, 1984. 60 с.- (Препринт / Академия наук УССР, Институт физики; № 28).
5. Janus H.M., Malmros O. Application of thermal neutron irradiation for large scale production of homogeneous phosphorus doping of float zone silicon // IEEE Transaction on Electron Devices. 1976. V. 23. № 8. P. 797-802.
6. Баранський П.І., Гайдар Г.П. Деякі термоелектричні особливості звичайних і трансмутаційно легованих кристалів кремнію // Термоелектрика. 2012. № 1. С. 5-12.
7. Баранський П. І., Федосов А.В., Гайдар Г.П. Фізичні властивості кристалів кремнію та германію в полях ефективного зовнішнього впливу. Луцьк: Надстир'я, 2000. 279 с.

INFLUENCE OF HIGH-TEMPERATURE ANNEALING ON THE TENSO-THERMOELECTROMOTIVE FORCE AND TENSORESISTANCE OF TRANSMUTATION DOPED AND CONVENTIONAL SILICON CRYSTALS

G.P. Gaidar

Institute for Nuclear Research of NAS of Ukraine,
47, prospect Nauky, Kyiv, 03680, Ukraine, gaydar@kinr.kiev.ua

The experimental data on measuring of tenso-thermoelectromotive force and tensorsistance of transmutation doped and conventional n-Si crystals, which subjected to high-temperature annealing at $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ during 2 and 72 h, and cooled from the annealing temperature to the room one with 1, 15, 1000 °C rates, were presented. The drag tenso-thermo-emf was measured at $T = 85\text{ K}$ on the transmutation doped and conventional samples in conditions of $\vec{X} \parallel \nabla T \parallel [001]$, $0 \leq X \leq 0.8\text{ GPa}$, where X is the compression mechanical stress, ∇T is the temperature gradient. It was established that the high-temperature treatment ($T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 2\text{ h}$, $v_{\text{cl}} = 1$ and $1000\text{ }^{\circ}\text{C/min}$) of the transmutation doped n-Si leads to the change in the scattering conditions of charge carriers in comparison with the initial crystals (the anisotropy of scattering $K_{\tau} = \langle \tau_{\parallel} \rangle / \langle \tau_{\perp} \rangle$ is significantly reduced). It was found that in transmutation doped n-Si samples the high-temperature treatment in all the cases studied (at $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ during 2 and 72 h and all cooling rates $v_{\text{cl}} = 1, 15, 1000\text{ }^{\circ}\text{C/min}$) leads to increased of tenso-thermo-emf that is accompanied by 30 ÷ 40 % increase in the anisotropy of drag thermo-emf M in comparison with the initial crystals.